Untersuchungen über die Trennung von Blei und Zink in oxydischen Erzen, Hüttenprodukten und Rückständen

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur
Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

DISSERTATION

vorgelegt von

Dipl.-Ing. GUSTAV GRÜSSNER
aus Magdeburg

Referent: Prof. Dr.-Ing. V. Tafel
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Diepschlag

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Februar 1931

Untersuchungen über die Trennung von Blei und Zink in oxydischen Erzen, Hüttenprodukten und Rückständen

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur
Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

DISSERTATION

vorgelegt von

Dipl.-Ing. **GUSTAV GRÜSSNER**
aus Magdeburg

Referent: Prof. Dr.-Ing. V. Tafel
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Diepschlag

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Februar 1931

*24565

Erscheint auch im „Archiv für Erzbergbau, Erzaufbereitung und Metallhüttenwesen, Jahrgang 1, (1931), Heft 2/3

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Januar bis September 1930 im Metallhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule zu Breslau ausgeführt. Herrn Professor Dr.-Ing. Viktor T a f e l möchte ich auch an dieser Stelle für das der Arbeit entgegengebrachte außerordentliche Interesse meinen besonderen Dank aussprechen.

Inhaltsverzeichnis

Seite

A. Einleitung 1

B. Eigene Versuche 2

1. Oxydierende Verflüchtigung des Bleis 2
   a) Versuche mit Bleioxyd 2
   b) Versuche mit Bleisulfat 4
   c) Das Verhalten von Bleisilikat 4
2. Chlorierende Verflüchtigung des Bleis 4
   a) Versuche mit Bleioxyd 4
   b) Untersuchungen über die Reaktion Bleioxyd-Kochsalz . . 7
   c) Versuche mit Bleisulfat 10
   d) Das Verhalten von Bleisilikat 11
   e) Zinkoxyd und Kochsalz 11
   f) Zinksulfat und Kochsalz 11
   g) Der Einfluß von elementarem Kohlenstoff auf die chlorierende Bleiverflüchtigung 12
   h) Der Einfluß von reduzierender Atmosphäre auf die chlorierende Bleiverflüchtigung 13
   i) Versuche mit den Sulfiden von Blei und Zink 14

C. Zusammenfassung 14

Lebenslauf 16

A. Einleitung

In der Vorkriegszeit verarbeiteten die Zinkhütten in erster Linie Erze, während zinkhaltige Oxyde, Rückstände usw. in der Zinkverhüttung eine untergeordnete Rolle spielten. Soweit die Erze zur direkten Verhüttung nicht reich genug waren, wurden sie einem Aufbereitungsprozeß unterworfen. Nach Einführung der Flotation war man in der Lage, arme Haldenbestände sulfidischer Natur, die bisher durch eine naßmechanische Aufbereitung nicht mehr erfaßt werden konnten, nochmals durchzuarbeiten, während die armen oxydischen Halden liegen bleiben mußten, da man kein Verfahren kannte, um sie gewinnbringend zu verarbeiten.

Erst mit der Einführung des Wälzverfahrens waren diese armen Erze und Aufbereitungsabgänge oxydischer Natur für eine Verhüttung reif. In kurzer Zeit entstand eine ganze Reihe von Anlagen, die nach diesem Verfahren arbeiten, und die Gewinnung von Wälzoxyd ist heute schon so beträchtlich, daß mehr als 5% der Weltzinkproduktion aus derartigen Oxyden gewonnen werden.

Da die nach dem Wälzverfahren verhütteten Erze, Hüttenprodukte und Rückstände mehr oder weniger bleihaltig sind, wird damit die Frage der Trennung von Blei und Zink akut. Diese Trennung kann sowohl durch oxydierende wie durch chlorierende Verflüchtigung des Bleis erfolgen. Soll das Zink aus dem entbleiten Gut auf elektrolytischem Wege gewonnen werden, so ist allerdings die chlorierende Verflüchtigung des Bleis nur dann anwendbar, wenn man die Entchlorung des Gutes bis zu dem Grade durchführen kann, den die Elektrolyse verlangt.

Für die oxydierende Verflüchtigung gibt es nach dem Wälzverfahren zwei Wege. Entweder man verflüchtigt zuerst in einem Drehrohrofen in oxydierender Atmosphäre das Blei und entzinkt die Rückstände in einem zweiten Ofen unter Zugabe von Reduktionsmitteln oder aber man verflüchtigt zuerst Blei und Zink zusammen unter Zugabe von Reduktionsmitteln, gewinnt dabei ein bleihaltiges Zinkoxyd und entbleit dieses in einem zweiten Ofen unter oxydierenden Bedingungen.

Ein Vorläufer des Wälzverfahrens ist das Verfahren von Dedolph, das sich aber vom Wälzverfahren grundlegend dadurch unterscheidet, daß es bereits bei der Entbleiung Reduktionsmittel zusetzt und dadurch gezwungen ist, bei einer Temperatur zu arbeiten, die unterhalb des Siedepunktes des Zinks liegt, während die Entbleiung beim Wälzverfahren an keine obere Temperaturgrenze gebunden ist.

Ein zweites Verfahren, das ohne einen Zusatz entbleit, ist der Wigton-Prozeß, der in Utah in Anwendung war. Bei diesem Verfahren handelte es sich um die Verarbeitung rein oxydischen Materials. Die Verflüchtigung des Bleioxyds findet dabei erst statt, wenn die Beschickung in die Hauptflammenzone gelangt, was bei hohem Bleigehalt leicht zu einer Sinterung des Materials und damit Verminderung des Bleiausbringens führt.

Die Trennung durch chlorierende Verflüchtigung des Bleis wird nach einem Bericht des Bureau of Mines[1]) im Tintic-Bezirk in Utah U.S.A. auf komplexe oxydische Blei-Zinkerze angewendet. Die Erze werden mit Kalziumchlorid im Drehrohrofen geröstet und eine Trennung von Blei und Zink erzielt; aus den zinkhaltigen Rückständen wird ein Zinkoxyd mit weniger als 0.50% Pb hergestellt. Nach Gahl[2]), der mit einem Gemisch von NaCl und $CaCl_2$ chloriert, ist die Zufuhr von Luft für die chlorierende Verflüchtigung unbedingt nötig und es soll vorteilhaft sein, das Salz nicht vorher beizumischen, sondern am Feuerungsende zuzusetzen.

Mit der Entbleiung des Wälzoxydes verbindet man gleichzeitig eine Klinkerung, wodurch einerseits die Verstaubungsverluste vermieden und infolge verminderten Volumens sowohl Transport wie Stapelung erleichtert werden und man andrerseits das Zinkoxyd entchlort und bei der Weiterverarbeitung ein walzbares Zink erzielt.

Die Trennung von Blei und Zink ist nicht in allen Fällen vorteilhaft. Ist beispielsweise der Bleigehalt der Oxyde sehr niedrig und kann man sie in eigener Zinkhütte verarbeiten, so wird man die Oxyde wirtschaftlicher direkt auf Zink verhütten und das Blei in den Muffelrückständen gewinnen. Muß man dagegen die Oxyde verkaufen, so wird man, wenn es sich irgend lohnt, die Entbleiung durchführen, da der Bleigehalt sehr schlecht bezahlt wird. In der Regel werden 7 bis 8 Einheiten abgezogen und der Rest des Bleis nur zu 50% vergütet, so daß man beim Verkauf eines

[1]) Chem. Met. Engg. 27 (22) S. 916 und 28 (1923) S. 215.
[2]) Engg. Mng. J. Press. 113 (1922) S. 957.

Oxydes mit beispielsweise 15% Pb nur 3,5 bis 4,0 Einheiten bezahlt erhält.

In der Praxis haben sich bei der Trennung von Blei und Zink insofern Schwierigkeiten ergeben, als die Entbleiung in manchen Fällen nur unvollständig war, ohne daß eine Änderung der Arbeitsweise eingetreten wäre.

Das Blei kann in den oxydischen Produkten nur als Oxyd oder als Sulfat vorliegen, bei Schlacken kommt außerdem noch das Silikat in Frage. Auch wenn das Wälzoxyd aus rein oxydischen Produkten gewonnen wird, so genügt doch meist der Schwefelgehalt des Reduktionsmittels bzw. der SO_2-Gehalt der Feuerungsgase, um wenigstens einen Teil des Bleis in Sulfat überzuführen. Als Verunreinigungen des Wälzoxyds kommen Kalk, Magnesia, Kieselsäure, Tonerde, Kohlenstoff, Eisen und eventuell auch Kupfer in Betracht.

Durch die folgenden Versuche soll festgestellt werden, von welchen Faktoren die Bleiverflüchtigung sowohl bei oxydierendem wie chlorierendem Arbeiten abhängig ist, unter welchen Bedingungen sie am günstigsten verläuft und welche Momente störend auf die Bleiverflüchtigung einwirken. Die Versuche beschränken sich im wesentlichen auf eine Temperatur von 800°, da diese Temperatur noch unterhalb des Schmelzpunkts des Pb 0 [3]) beziehungsweise des Dissoziationsbeginnes von $PbSO_4$ liegt und man alle hierdurch auftretenden Unklarheiten vermeiden wollte.

B. Eigene Versuche

1. Oxydierende Verflüchtigung des Bleis

In der vorliegenden Arbeit sollen keine absoluten Zahlen, sondern nur relative Werte unter bestimmten Versuchsbedingungen ermittelt werden und zwar sollen den Versuchen die bei der Arbeit im Wälzofen herrschenden Verhältnisse zu Grunde gelegt werden, um aus den Ergebnissen Schlüsse auf diese ziehen zu können. Allerdings wurde das Gut in ruhendem Zustande untersucht, während es sich im Drehrohrofen in dauernder Bewegung befindet und dadurch eine raschere Erneuerung der Gasphase und damit eine intensivere Entbleiung erzielt werden kann. Um den Verhältnissen des Betriebes, bei denen reines Bleioxyd nicht in Betracht kommt, nahe zu kommen, wurden Gemische von Bleioxyd mit Kalk, Magnesia, Tonerde, Zinkoxyd und Kieselsäure in Hartporzellanschiffchen im Luftstrom erhitzt. Der Bleioxydgehalt der Gemische schwankte zwischen 5% und 50%, höhere Bleioxydgehalte kommen praktisch nicht in Frage. Die Luftmenge betrug 300 Liter je Stunde, da mit dieser Luftmenge die unter den Versuchsbedingungen günstigste Bleiverflüchtigung erzielt wurde. Für die Versuche wurden nur chemisch reine Reagentien von Merck verwandt, die Analysen waren wie folgt:

Bleioxyd . . .	92,60% Pb
Bleisulfat . .	68,10% Pb
Bleisulfid . . .	85,90% Pb
Zinkoxyd . .	80,34% Zn
Zinksulfat . .	39,52% Zn
Zinksulfid . .	66,89% Zn
Natriumchlorid	60,59% Cl_2 und 38,58% Na

Die Ausführung der Versuche erfolgte in einem Cekas-Ofen, die Messung der durch das aus Hartporzellan bestehende Ofenrohr geleiteten Luftmenge mittels Rotameters, die der Temperatur mittels Platin-Rhodium-Elementes, das durch ein Schutzrohr genau in die Mitte des Ofens geführt wurde. Die Schiffchenoberfläche betrug durchschnittlich 70 mm², der Durchmesser des Ofenrohres 25 mm. Die Gemische wurden gleichmäßig auf die Schiffchen verteilt, vor und nach dem Versuch gewogen und die Bleiverflüchtigung aus der Gewichtsdifferenz ermittelt. Versuchsdauer jeweils 1 Stunde.

a) Versuche mit Bleioxyd.

Liegt das Blei als Oxyd vor, so kommen für das Maß der Verflüchtigung im Luftstrom drei Faktoren in Frage: Temperatur, Druck und Oberflächengröße. Nach Hogg [4]) beginnt Bleioxyd schon bei kaum sichtbarer Rotglut zu verdampfen und zwar ist die Verflüchtigung um so stärker, je größer das Verhältnis von Masse zu Oberfläche ist. Nach Feiser [5]) dagegen findet die Verdampfung erst von 750° an statt, der Siedepunkt liegt bei 1472°.

PbO — MgO.

Die ersten Versuche wurden mit Gemischen von Bleioxyd mit Magnesia ausgeführt und zwar bei Temperaturen von 600°, 700° und 800°. Die Einwaage von Bleioxyd plus Magnesia betrug stets 1 g. Die Versuchsergebnisse sind in Tafel I zusammengestellt.

Auffällig ist der außerordentliche Einfluß des Verdünnungsmittels, die Steigerung der Bleiverflüchtigung von beispielsweise 2,40% auf 36,80% bei einer Temperatur von 800°. Die Rückstände waren in allen Fällen porös. Die Farbe war bei den Rückständen a und b gelb bis rotbraun, mit sinkendem Bleioxydvorlaufen wurde die Farbe heller und die Rückstände e und f waren fast weiß, Die Schiffchen waren nur bei 800° etwas angegriffen.

PbO — ZnO.

Die Versuche mit ZnO als Verdünnungsmittel wurden ebenso wie die folgenden Versuche nur bei 800° ausgeführt, die Versuchsergebnisse sind aus Tafel II zu ersehen.

Auch hier kann man die außerordentliche Zunahme der Bleiverflüchtigung beobachten, die Ergebnisse weichen kaum von den mit Magnesiumoxyd als Verdünnungsmittel gewonnenen ab.

PbO — CaO.
PbO — Al_2O_3.

Das gleiche Ergebnis wurde bei den Versuchen mit CaO und denen mit Al_2O_3 als Verdünnungsmittel erzielt (Tafel III und IV).

Es wäre nun die Frage zu klären, ob zwischen Bleioxyd einerseits und Verdünnungsmittel ande-

[3]) Nach Feiser, Met. u. Erz. 26 (1929) S. 269: 893°.

[4]) J. Soc. Chem. Ind. 8 (1889) S. 684.

[5]) Met. u. Erz. 26 (1929) S. 269.

Tafel I

	a 0,50 g PbO 0,50 g MgO	b 0,40 g PbO 0,60 g MgO	c 0,30 g PbO 0,70 g MgO	d 0,20 g PbO 0,80 g MgO	e 0,10 g PbO 0,90 g MgO	f 0,05 g PbO 0,95 g MgO
600°						
Gewichtsverlust in g	0,0034	0,0060	0,0084	0,0082	0,0079	0,0074
Bleiverflüchtigung in % vom Vorlaufen .	0,68	1,50	2,80	4,10	7,90	14,80
700°						
Gewichtsverlust in g	0,0078	0,0098	0,0147	0,0184	0,0153	0,0130
Bleiverflüchtigung in % vom Vorlaufen .	1,56	2,45	4,90	9,20	15,30	26,00
800°						
Gewichtsverlust in g	0,0120	0,0128	0,0180	0,0310	0,0286	0,0184
Bleiverflüchtigung in % vom Vorlaufen .	2,40	3,20	6,00	15,50	28,60	36,80

Tafel II

800°	a 0,50 g PbO 0,50 g ZnO	b 0,40 g PbO 0,60 g ZnO	c 0,30 g PbO 0,70 g ZnO	d 0,20 g PbO 0,80 g ZnO	e 0,10 g PbO 0,90 g ZnO	f 0,05 g PbO 0,95 g ZnO
Gewichtsverlust in g	0,0077	0,0098	0,0143	0,0312	0,0272	0,0183
Bleiverflüchtigung in % vom Vorlaufen .	1,54	2,45	4,77	15,60	27,20	36,60

Tafel III

800°	a 0,50 g PbO 0,50 g CaO	b 0,40 g PbO 0,60 g CaO	c 0,30 g PbO 0,70 g CaO	d 0,20 g PbO 0,80 g CaO	e 0,10 g PbO 0,90 g CaO	f 0,05 g PbO 0,95 g CaO
Gewichtsverlust in g	0,0114	0,0230	0,0240	0,0308	0,0276	0,0194
Bleiverflüchtigung in % vom Vorlaufen .	2,28	5,75	8,00	15.40	27,60	38,80

Tafel IV

800°	a 0,50 g PbO 0,50 g Al_2O_3	b 0,40 g PbO 0,60 g Al_2O_3	c 0,30 g PbO 0,70 g Al_2O_3	d 0,20 g PbO 0,80 g Al_2O_3	e 0,10 g PbO 0,90 g Al_2O_3	f 0,05 g PbO 0,95 g Al_2O_3
Gewichtsverlust in g	0,0147	0,0208	0,0208	0,0294	0,0275	0,0179
Bleiverflüchtigung in % vom Vorlaufen .	2,94	5,02	6,93	14,70	27,50	35,80

rerseits eine Reaktion stattfindet, obwohl die bei allen Versuchen gleichmäßige und in derselben Richtung verlaufende Bleiverflüchtigung dagegen spricht. Eine Verbindung zwischen Bleioxyd und Magnesiumoxyd ist nicht bekannt, ebensowenig eine solche zwischen Bleioxyd und Zinkoxyd, dagegen könnte bei den Versuchen mit CaO und Al_2O_3 als Verdünnungsmittel eine Bildung von Kalziumplumbat und Bleialuminat eintreten. Wie schon erwähnt, wurde die Beobachtung gemacht, daß die Rückstände der Gemische mit niedrigem Bleioxydgehalt weiß waren. Nun schließt Garre[6]) daraus, daß Gemische von Bleioxyd und Tonerde beim Erhitzen weiß werden, auf Aluminatbildung. Es besteht aber durchaus die Möglichkeit, daß das Bleioxyd an der Oberfläche verdampft und diese dadurch wieder die weiße Farbe der Tonerde annimmt, während im Innern das Bleioxyd noch unverdampft vorhanden ist, ohne eine Verbindung eingegangen zu sein. Die weiß aussehenden Rückstände sämtlicher Versuche wurden nun im Mörser mit Wasser verrieben und auf einem Sichertrog ein Waschversuch damit gemacht. Dabei konnte in allen Fällen das Bleioxyd herausgewaschen werden, auch bei den Gemischen von Bleioxyd mit CaO und Al_2O_3. Eine Verbindung zwischen Bleioxyd und Verdünnungsmittel tritt demnach bis zu einer Temperatur von 800° nicht oder nur in sehr untergeordnetem Maße ein.

PbO-SiO_2.

Anders verhält es sich mit der Kieselsäure. Erhitzt man Gemische von Bleioxyd und Kieselsäure, so wird Bleisilikat entstehen, und es ist anzunehmen, daß aus dem gebildeten Bleisilikat das Blei, wenn überhaupt, nur bei wesentlich höheren Temperaturen verflüchtigt werden kann. Hilpert[7]) untersuchte Gemische von Bleioxyd und Kieselsäure und zwar die Verbindungen PbO ·

[6]) Zeitschrift für anorg. u. allg. Chem. 52 (1927) S. 205.

[7]) Metallurgie 5 (1908) S. 539.

Tafel V

800°	a 0,50 g PbO 0,50 g SiO_2	b 0,40 g PbO 0,60 g SiO_2	c 0,30 g PbO 0,70 g SiO_2	d 0,20 g PbO 0,80 g SiO_2	e 0,10 g PbO 0,90 g SiO_2	f 0,05 g PbO 0,95 g SiO_2
Gewichtsverlust in g	0,0070	0,0052	0,0028	0,0016	0,0026	0,0035
Bleiverflüchtigung in % vom Vorlaufen .	1,40	1,30	0,93	0,80	2,60	7,00

$2\ SiO_2$, $2\ PbO \cdot 3\ SiO_2$, $PbO \cdot SiO_2$, $2\ PbO \cdot SiO_2$ und stellte fest, daß bis zu einer Temperatur von 1000° die Bleiverflüchtigung nur gering ist, wenn der Gehalt von PbO nicht über das Verhältnis $2\ PbO : 3\ SiO_2$ steigt. Es ist daher zu erwarten, daß bei den Versuchen mit Kieselsäure als Verdünnungsmittel sich Bleioxyd nur so lange verflüchtigt, als es noch nicht zu Silikat gebunden ist, daß dann aber die Verflüchtigung bei einer Temperatur von 800°, bei der bestimmt bereits Silikate vorliegen, äußerst gering ist. Die Ergebnisse sind in Tafel V zusammengestellt.

Vergleicht man diese Werte mit den vorher gewonnenen, so kann man feststellen, daß die Bleiverflüchtigung durch Zusatz von Kieselsäure gehemmt wird. Die Rückstände waren infolge von Bleisilikatbildung mehr oder weniger gesintert.

Faßt man das Ergebnis der ohne Zusatz eines Chlorierungsmittels gemachten Verflüchtigungsversuche zusammen, so kann man sagen, daß das Bleioxyd beim Erhitzen im Luftstrom schon von 600° an flüchtig ist und daß die Verflüchtigung um so größer ist, je stärker der Verdünnungsgrad des Bleioxydes ist. Magnesia, Zinkoxyd, Kalk und Tonerde dienen lediglich als Auflockerungsmittel und hindern die Verflüchtigung nicht, während diese durch Kieselsäure infolge Silikatbildung beeinträchtigt wird.

b) Versuche mit Bleisulfat.

Während die Trennung von Blei und Zink durch einfaches oxydierendes Erhitzen keinerlei Schwierigkeiten bereitet, falls das Blei als Oxyd vorliegt und der Bleioxydgehalt nicht zu hoch ist, liegt die Sache wesentlich anders, wenn es als Sulfat vorhanden ist. Nach Friedrich[8]) macht das Bleisulfat bei 850° eine Umwandlung durch, der Schmelzpunkt liegt nach Schenck und Raßbach[9]) oberhalb 1100°. Um sicher zu gehen, daß bei 800° eine Dissoziation von Bleisulfat noch nicht eintritt, wurde 1 g Bleisulfat im Luftstrom (300 Liter/h) bei 800° eine Stunde lang geglüht und eine Gewichtsverminderung nicht beobachtet. Demnach findet bei 800° eine Dissoziation und damit eine zu Bleiverflüchtigung Veranlassung gebende Ausscheidung von PbO nicht statt.

Um weitgehende Dissoziation von Bleisulfat im Wälzofen zu erzielen, muß man Temperaturen von mindestens 1000° aufwenden. Da aber die Temperatur im Wälzofen vom Ofenfuchs (500° bis 600°) langsam zum Ofenkopf (1000° bis 1100°) ansteigt, so durchläuft das Gut den größten Teil des Ofens, ohne entbleit zu werden und erst im letzten Ofendrittel steigt die Temperatur auf die zum Zerfall des Bleisulfats notwendige Höhe. In dieser Zone fällt die Entbleiung dann aber mit der Klinkerung des Materials zusammen, die durch Verkleinerung der Oberfläche und Herabminderung der Porosität die Entbleiung völlig verhindert oder aber zum mindesten bedeutend herabsetzt. Eine Entbleiung von Oxyden, Hüttenprodukten usw., die das Blei in Form von Sulfat enthalten, ist daher in oxydierender Atmosphäre ohne Zusatz eines Chlorierungsmittels nur teilweise, d. h. mit schlechtem Bleiausbringen, durchzuführen. Liegt das Blei sowohl als Oxyd, als auch als Sulfat vor und wechseln die Mengen beider, so wird die Bleiausbeute je nach dem Überwiegen des einen oder anderen schwanken.

c) Das Verhalten von Bleisilikat.

Liegt das Blei z. B. in Schlacken als Silikat vor, so ergeben sich beim Entbleien unter oxydierenden Bedingungen allein dieselben Schwierigkeiten wie beim Bleisulfat, und zwar in noch erhöhtem Maßstabe. Bei 800° sind die Bleisilikate z. T. schon geschmolzen, $PbO \cdot SiO_2$ schmilzt nach Hilpert-Weiller[10]) bei 776°, das Metasilikat $2\ PbO \cdot SiO_2$ bei 740°. Wie schon erwähnt, verdampft Bleioxyd aus Bleisilikaten unterhalb 1000° nur in ganz geringen Mengen. Praktisch kommt eine Entbleiung von Schlacke, in der das Blei als Silikat vorliegt, ohne Zusatz eines chemisch wirkenden Mittels nicht in Frage.

2. Chlorierende Verflüchtigung des Bleis

a) Versuche mit Bleioxyd.

Eine Trennung von Blei und Zink durch chlorierende Verflüchtigung des Bleis ist nur dann möglich, wenn der Chlorüberträger lediglich auf das eine der beiden Metalle einwirkt. Als Chlorüberträger kommen Chlorgas und die Chloride der Alkali- und Erdalkalimetalle in Frage, praktisch wird man aber wegen der damit verbundenen Unkosten und Schwierigkeiten billige Chloride dem gasförmigen Chlor vorziehen. Von jenen kommt in erster Linie das Natriumchlorid in Betracht, weniger die Chloride von Kalzium und Magnesium. Für die vorliegenden Versuche wurde Natriumclorid verwendet.

Nach Maier[11]) wirkt Chlorgas auf Zinkoxyd und Bleioxyd ein. Die Zinkchloridbildung beginnt bei 250°, bei 550° erreicht man die beste Ausbeute an wasserlöslichem Zink und bei 750° soll alles Zink verflüchtigt sein. Die Einwirkung

[8]) Metallurgie 7 (1910) S. 329.
[9]) Bericht d. chem. Gesellsch. 41 (1908) S. 2917.
[10]) Bericht d. chem. Gesellsch. 42 (1909) S. 3991, 43 (1910) S. 2565.
[11]) Engg. Mng. J. Pr. 115 (1923) S. 51 bis 54.

Tafel VI

	a 0,50 g PbO 0,50 g MgO 0,50 g NaCl	b 0,40 g PbO 0,60 g MgO 0,40 g NaCl	c 0,30 g PbO 0,70 g MgO 0,30 g NaCl	d 0,20 g PbO 0,80 g MgO 0,20 g NaCl	e 0,10 g PbO 0,90 g MgO 0,10 g NaCl	f 0,05 g PbO 0,95 g MgO 0,05 g NaCl
600°						
Gewichtsverlust in g	1,4758	1,3769	1,2770	1,1758	1,0778	1,0910
% Pb im Rückstand	30,49	25,80	20,40	14,02	7,00	2,33
Bleiverflüchtigung in % vom Vorlaufen	2,81	4,07	6,22	10,99	18,52	45,10
700°						
Gewichtsverlust in g	1,3338	1,2534	1,2110	1,1236	1,0442	1,0036
% Pb im Rückstand	32,40	26,80	19,00	12,80	6,00	1,50
Bleiverflüchtigung in % vom Vorlaufen	5,37	9,41	17,17	22,34	32,34	65,30
800°						
Gewichtsverlust in g	1,1160	0,9180	1,0670	0,9720	0,9470	0,9620
% Pb im Rückstand	35,00	32,61	19,39	7,65	0,82	0,26
Bleiverflüchtigung in % vom Vorlaufen	15,64	19,18	25,53	59,86	91,61	94,60

auf Bleioxyd soll bei 200° einsetzen und bei 600° beendigt sein. Bei Verwendung von gasförmigem Chlor würde demnach eine Trennung von Blei und Zink nicht möglich sein, es sei denn, daß etwa das gebildete Zinkchlorid mit dem Bleioxyd nach der Gleichung

$$PbO + Zn\,Cl_2 \rightleftarrows ZnO + Pb\,Cl_2$$

reagiert und als Chlorüberträger wirkt. Diese Möglichkeit soll später noch näher untersucht werden.

Bekannt ist der Betterton-Prozeß, der metallisches Blei durch Einleiten von gasförmigem Chlor in das Bleibad entzinkt nach der Gleichung

$$Pb\,Cl_2 + Zn = Zn\,Cl_2 + Pb$$

Die Siedepunkte der Chloride von Zink, Blei und Natrium sind:

$Zn\,Cl_2 = 730°$ [12]) $\quad Pb\,Cl_2 = 954°$ [13])

$Na\,Cl = 1442°$ [14])

Da Vorversuche ergaben, daß mit NaCl bei Temperaturen von etwa 800° wohl eine Chlorierung der Pb-O_2-Verbindungen, nicht aber der entsprechenden Zn-Verbindungen erfolgt, wurden zunächst Versuche mit Bleioxyd und Kochsalz, und zwar analog den ohne Kochsalzzusatz gemachten bei verschiedenen Temperaturen, dann bei 800°, und mit denselben Verdünnungsmitteln (Magnesia, Kalk, Tonerde, Zinkoxyd und Kieselsäure) ausgeführt. Abgesehen von der Bleiverflüchtigung sollte auch die Einwirkung des Chlorierungsmittels auf die Verdünnungssubstanz untersucht werden. Die Versuchsanordnung blieb dieselbe wie bei den vorhergehenden Versuchen.

Die Rückstände von den Chlorierungsversuchen wurden, um die Bleiverflüchtigung festzustellen, auf Blei analysiert. Die Ausführung der Analysen erfolgte nach den Mitteilungen des Chemiker-Fachausschusses der Vereinigung deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V. Blei und Zink wurden maßanalytisch, und zwar das Blei nach der Ammoniummolybdatmethode von Alexander das Zink nach der vereinfachten Schaffner methode bestimmt.

PbO - MgO - Na Cl.

Die Versuche mit Magnesia als Verdünnungsmittel wurden bei Temperaturen von 600°, 700° und 800° ausgeführt, die übrigen Versuche wiederum nur bei 800°. Der Kochsalzüberschuß betrug etwa 100%. Demnach wurde, da theoretisch 52,4 Gew.-Tle Kochsalz auf 100 Gew.-Tle Bleioxyd nötig sind zur Bildung von Bleichlorid, mit gleichen Mengen Bleioxyd und Kochsalz gearbeitet. Durch den Kochsalzzusatz wird natürlich die Oberfläche der Gemische wesentlich vergrößert, so daß man die Ergebnisse nicht ohne weiteres mit den ohne Zusatz gemachten vergleichen kann. Die Versuchsergebnisse sind in Tafel VI zusammengestellt.

Auch hier kann man den außerordentlichen Einfluß einer Verdünnung auf die Bleiverflüchtigung beobachten. Bei 760° trat eine Entwicklung von sauer reagierenden Dämpfen ein [15]), die, wie alle Chloride, schwer zu kondensieren waren. Die Rückstände waren in allen Fällen porös und rauchten mit Ausnahme der Rückstände e und f noch beim Herausnehmen. Sie wurden mit Wasser gelaugt und die Lösung auf Chloride von Blei und Magnesium geprüft, solche jedoch nicht festgestellt. Eine Untersuchung des Verflüchtigungsproduktes, die zunächst nur qualitativ erfolgte, ergab lediglich wasserlösliches Blei ($PbCl_2$) und Natrium (NaCl), dagegen kein wasserlösliches Magnesium. Das Produkt war restlos wasserlöslich, das Blei demnach nur als Chlorid, nicht als Oxyd vorhanden. Das Magnesiumoxyd dient also auch hier offenbar nur als Auflockerungsmittel, wenigstens bis zu einer Temperatur von 800°. Die Schiffchen wiesen, besonders am Rand, Glasuren von Natriumsilikat auf; es muß also eine Zersetzung des Kochsalzes durch die Kieselsäure des Hartporzellanschiffchens stattgefunden haben.

Es wäre nun die Frage zu klären, ob die Mehrverflüchtigung an Blei gegenüber den Versuchen ohne Kochsalzzusatz nur auf die durch diesen

[12]) Freyer, Meyer, Z. f. anorg. Chem. 2 (1892) S. 1.

[13]) v. Wartenberg, Bosse 1922 } Entnommen den physikalisch-technischen Tabellen von Landolt-Börnstein.

[14]) Ruff 1921. }

[15]) Diese enthalten zweifellos, wenn auch in geringer Menge, HCl, von der Einwirkung des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft auf die Metallchloride herrührend:

$$Me^{II}Cl_2 + H_2O = Me^{II}O + 2\,HCl$$

Zusatz hervorgerufene Erhöhung des Dispersionsgrades des PbO zurückzuführen ist. Zu diesem Zweck sind in Tafel VII die bei 800° mit und ohne Zusatz gemachten Versuche einander gegenübergestellt und dabei die Oberfläche bei den ohne Zusatz gemachten Versuchen gleich 1 gesetzt.

Tafel VII

Oberfläche ohne NaCl-Zusatz	Oberfläche mit NaCl-Zusatz	% mehr Oberfläche	% mehr Bleiverflüchtigung
		%	%
1,00	1,50	50	652
1,00	1,40	40	600
1,00	1,30	30	425
1,00	1,20	20	386
1,00	1,10	10	320
1,00	1,05	5	257

Man sieht daraus, daß die Mehrverflüchtigung nur zu einem geringen Teil auf die Oberflächenvergrößerung zurückzuführen ist. Auffallend ist ferner, daß die Gemische mit hohem Bleioxydgehalt die relativ größte Mehrverflüchtigung aufzuweisen haben, was in erster Linie daraus erklärt werden kann, daß das Gut durch die auftretenden Dämpfe aufgelockert und dadurch die Porosität erhöht wird, während die Proben mit hohem Bleioxydvorlaufen ohne Kochsalzzusatz eine sehr geringe Oberfläche für die Verflüchtigung bieten.

PbO - CaO - Na Cl,
PbO - Al_2O_3 - Na Cl,
PbO - ZnO - Na Cl.

Es folgen nun die analogen Versuche mit CaO, Al_2O_3 und ZnO als Verdünnungsmittel, die ebenfalls bei 800° im Luftstrom ausgeführt wurden. Die Versuchsdauer betrug wiederum 1 Stunde bei einer Luftmenge von 300 Litern je Stunde. Die Ergebnisse sind aus Tafel VIII zu ersehen.

Auch hier kann man eine wesentliche Steigerung der Bleiverflüchtigung bei Kochsalzzusatz feststellen. Das Verflüchtigungsprodukt war auch hierbei in allen Fällen restlos wasserlöslich und enthielt nur Bleichlorid und Natriumchlorid, dagegen keine Chloride von Ca, Al oder Zn. Im Rückstand waren nur Natriumchlorid, dagegen kein Bleichlorid, Calciumchlorid, Zinkchlorid oder Natriumaluminat nachzuweisen. Bei 800° tritt demnach praktisch keine Reaktion zwischen Verdünnungsmittel und Kochsalz ein, auch nicht zwischen Tonerde und Kochsalz, wie von Bagdasarian[16]) angenommen.

Es wäre nun noch das Verhalten der Kieselsäure bei der chlorierenden Verflüchtigung zu untersuchen. Nach Bagdasarian[16]) wirkt Kieselsäure zerlegend auf NaCl; das freiwerdende Chlor vereinigt sich mit dem Metall eines gleichzeitig anwesenden Oxydes. Beim Erhitzen von Bleioxyd, Kieselsäure und Kochsalz entstehen nach der Gleichung

$$2\,NaCl + SiO_2 + PbO = PbCl_2 + Na_2SiO_3$$

Bleichlorid und Natriumsilikat.

Bei den Versuchen mit SiO_2-Zusatz fand eine lebhafte Dampfentwicklung statt, die Rückstände waren gefrittet bzw. geschmolzen und zeigten ein milchiges, glasiges Aussehen. Man müßte annehmen, daß die Bleiverflüchtigung durch das Schmelzen des Materials unterbunden würde; dem wirkt jedoch die Zersetzung des Kochsalzes durch die Kieselsäure entgegen. Das dabei entstehende Chlor wirkt natürlich in statu nascendi stark chlorierend auf das Bleioxyd. Da die Rückstände säureunlöslich waren, mußten sie im Platintiegel mit Soda aufgeschlossen werden, um das Blei zu bestimmen. Als Verflüchtigungsprodukt wurden nur Blei- und Natriumchlorid aufgefangen. Während bei den Versuchen mit Bleioyd und Kieselsäure ohne Kochsalzzusatz die Verflüchtigung verhältnismäßig gering ist, kann man durch chlorierende Behandlung dem störenden Einfluß der Kieselsäure entgegenwirken. Die Ergebnisse sind in Tafel IX zusammengestellt.

Zum Vergleich wurde schließlich noch ein Versuch mit Bleioxyd und Kochsalz ohne Verdünnungsmittel gemacht. Ein Gemisch von 0,50 g PbO und 0,50 g NaCl wurde unter denselben Bedingungen bei 800° behandelt. Die entstehenden

Tafel VIII

800°	a 0,50 g PbO 0,50 g V 0,50 g NaCl	b 0,40 g PbO 0,60 g V 0,40 g NaCl	c 0,30 g PbO 0,70 g V 0,30 g NaCl	d 0,20 g PbO 0,80 g V 0,20 g NaCl	e 0,10 g PbO 0,90 g V 0,10 g NaCl	f 0,05 g PbO 0,95 g V 0,05 g NaCl
V = CaO						
Gewichtsverlust in g	1,0900	1,1010	0,9785	0,8753	0,9090	0,8770
% Blei im Rückstand	37,16	28,22	21,93	9,13	0,81	0,30
Bleiverflüchtigung in % vom Vorlaufen	12,09	16,12	22,76	56,86	92,05	94,32
$V = Al_2O_3$						
Gewichtsverlust in g	1,3192	1,1697	1,0203	1,0408	1,0082	0,9950
% Blei im Rückstand	29,60	25,60	20,30	7,70	0,90	0,30
Bleiverflüchtigung in % vom Vorlaufen	15,64	19,16	24,64	56,73	90,31	93,55
V = ZnO						
Gewichtsverlust in g	1,2170	1,1352	1,0860	1,0250	0,9510	0,9742
% Blei im Rückstand	34,20	27,60	20,20	7,80	1,00	0,34
Bleiverflüchtigung in % vom Vorlaufen	10,11	15,41	21,03	56,83	89,73	92,85

[16]) Engg. Mng. J. Press. 119 (1925) S. 962.

Tafel IX

800°	a 0,50 g PbO 0,50 g SiO_2 0,50 g NaCl	b 0,40 g PbO 0,60 g SiO_2 0,40 g NaCl	c 0,30 g PbO 0,70 g SiO_2 0,30 g NaCl	d 0,20 g PbO 0,80 g SiO_2 0,20 g NaCl	e 0,10 g PbO 0,90 g SiO_2 0,10 g NaCl	f 0,05 g PbO 0,95 g SiO_2 0,05 g NaCl
Gewichtsverlust in g	0,9265	0,9540	1,0020	0,9180	0,9560	0,9760
% Blei im Rückstand	41,42	28,58	15,12	9,09	3,20	1,35
Bleiverflüchtigung in % vom Vorlaufen .	17,12	26,39	45,46	54,94	66,96	71,54

Dämpfe bestanden in der Hauptsache aus verflüchtigtem Kochsalz, daneben auch aus Bleichlorid. Beim Herausnehmen des Schiffchens aus dem Ofen stellte sich heraus, daß das Kochsalz zum größten Teil verdampft war, der Rest war geschmolzen. Der Rückstand wog 0,7598 g und enthielt 56,15% Pb; die Bleiverflüchtigung betrug demnach 7,86%, das Schiffchen war völlig glasiert. Die niedrige Bleiverflüchtigung ist darauf zurückzuführen, daß das Kochsalz schmilzt und das Bleioxyd bedeckt. Erst wenn das Bleioxyd, nachdem der größte Teil des Kochsalzes verdampft ist, stärker mit der bewegten Luft in Berührung kommt, findet eine lebhaftere Verdampfung statt.

Faßt man das Ergebnis dieser Versuche mit Zusatz von Kochsalz und einem Verdünnungsmittel zusammen, so kommt man zu dem Schluß, daß durch den chlorierenden Zuschlag die Bleiverflüchtigung beträchtlich erhöht wird, und daß diese Mehrverflüchtigung nur zu einem geringen Teil auf die durch den Zuschlag von NaCl hervorgerufene Oberflächenvergrößerung zurückzuführen ist. Muß man bei der rein oxydierenden Entbleiung Temperaturen von 900° bis 1000° aufwenden, um eine völlige Verflüchtigung des Bleies zu erzielen, so kann man bei chlorierendem Arbeiten und niedrigem Bleigehalt des Gutes schon bei 800° eine Bleiverflüchtigung von mehr als 90% beobachten. Da der Bleigehalt von Wälzoxyden in der Regel zwischen 5% und 15% schwankt, so kann die Entbleiung unter Kochsalzzusatz bei verhältnismäßig niedriger Temperatur mit gutem Erfolg durchgeführt werden. Eine Reaktion zwischen Kochsalz und Verdünnungsmitteln CaO, MgO, Al_2O_3 und ZnO findet bis zu einer Temperatur von 800° praktisch nicht statt, diese Reagentien dienen lediglich als Auflockerungsmittel. Kieselsäure wirkt zersetzend auf das Kochsalz ein unter Bildung von elementarem Chlor, stört daher die chlorierende Entbleiung nicht.

b) Die Reaktion PbO - NaCl.

Bekannt ist, daß Bleioxyd in heißer, konzentrierter saurer Kochsalzlauge löslich ist, worauf z. B. die Arbeitsweise des Hennes-Cuprum-Verfahrens beruht. Ob dabei eine Reaktion, etwa nach der Gleichung

$$PbO + 2\,NaCl = PbCl_2 + Na_2O,$$

stattfindet, wurde bisher nicht untersucht. Die Reaktion führt wohl zuerst zur Bildung von $PbCl_2$, das dann in der NaCl-Lösung als komplexes Pb-Na-Chlorid in Lösung geht (s. Tafel Methk. II S. 159). Es ist ferner bekannt, daß eine direkte Einwirkung von festem oder geschmolzenem NaCl auf PbO nicht nur in sehr untergeordnetem Maße erfolgt. Da trotzdem durch die Versuche eine Chlorierung des PbO durch NaCl nachgewiesen werden konnte, ist eine solche nur denkbar, wenn eine der beiden Komponenten in gasförmigem Zustand vorliegt. Dabei muß außer der Bildung von Bleichlorid eine solche von Na_2O eintreten: $PbO + 2\,NaCl = PbCl_2 + Na_2O$. Dieses Na_2O ist eine starke Base; die Dämpfe müßten demnach alkalisch reagieren, und in der Vorlage müßte unter der Einwirkung des Feuchtigkeitsgehalts der Luft nach der Gleichung

$$Na_2O + H_2O = 2\,NaOH$$

Bildung von Natronlauge eintreten. Nun reagierten jedoch bei allen Versuchen die Dämpfe sauer; das Na_2O muß sich also mit der SiO_2 des Schiffchens zu Natriumsilikat umsetzen und den Ofen nicht verlassen. Die saure Reaktion der Dämpfe ist dann zwanglos aus der Bildung von HCl durch Einwirkung von Wasserdampf auf $PbCl_2$ oder NaCl zu erklären. Doch besteht auch die Möglichkeit, daß diese saure Reaktion die alkalische überdeckt.

Um festzustellen, ob die Reaktion Bleioxyd-Kochsalz in dampfförmigem Zustand stattfindet, wurde je ein mit Bleioxyd und Kochsalz beschicktes Schiffchen hintereinander in den Ofen eingeführt und auf 800° erhitzt, und zwar so, daß die entstehenden Kochsalzdämpfe durch den Luftstrom über das Schiffchen mit Bleioxyd streichen mußten. Die Luftmenge war so bemessen, daß die entstehenden Dämpfe gerade aus dem Ofen herausgedrückt wurden. Die Abgase wurden durch drei Waschflaschen mit Wasser geleitet, welche die Dämpfe absorbierten. Nach einer Stunde wurde der Inhalt der Waschflaschen abfiltriert. Ein Rückstand blieb nicht auf dem Filter zurück; im Filtrat konnte Bleichlorid, d. h. wasserlösliches Blei festgestellt werden. Damit ist die Reaktion im dampfförmigen Zustand, wenigstens des NaCl, erwiesen.

Drückt man die Gase nicht aus dem Ofen heraus, mit anderen Worten, erneuert man nicht dauernd die gasförmige Phase, so hört bei diesem Versuch die Dampfentwicklung bald völlig auf, wenigstens bei der Temperatur von 800°. Die Dampfphase muß also dauernd abgeleitet werden, damit neue Verdampfung eintritt, was ja bei der niedrigen Dampfspannung des NaCl bei dieser Temperatur ohne weiteres einleuchtet. Die Dampfspannung von Kochsalz errechnet sich nach E. F. Fiock und W. H. Rodebush[17]) aus

$$\log p = -\frac{9{,}419}{T} + 8{,}3297$$

[17]) J. Am. Chem. Soc. 48 (1926) S. 2522/28.

für die Temperatur von 800° zu $p = 0{,}356$ at.

Der Versuch wurde in feuchter Luft wiederholt und die Luft dabei mit Wasserdampf gesättigt, bevor sie in den Ofen eintrat. Reagierten die Abgase beim Arbeiten mit trockener Zimmerluft nur schwach sauer, so waren sie jetzt infolge stärkerer Salzsäurebildung stark sauer. Es konnte auch hier Bleichloridbildung nachgewiesen werden, dagegen keine Bildung von Bleioxyd, dessen Nachweis insofern schwierig ist, als sich bei der gleichzeitigen Kondensation einer äquivalenten HCl-Menge das gebildete PbO wieder auflösen muß.

Ein Zerfall des Bleichlorids, wie ihn Bagdasarian[18]) bei hoher Temperatur im Luftstrom nach der Gleichung

$$2\,PbCl_2 + O_2 = 2\,PbO + Cl_2$$

angibt, findet nach den vorliegenden Versuchen bei 800° noch nicht statt.

Um zu prüfen, ob der Sauerstoff der Luft eine Einwirkung auf die Reaktion Bleioxyd-Kochsalz ausübt, wurde ein Verflüchtigungsversuch im Stickstoffstrom ausgeführt und beide Komponenten wiederum getrennt verflüchtigt. Der Stickstoff wurde in vier Waschflaschen mit alkalischer Pyrogallollösung gereinigt und in einem mit Kalziumchlorid gefüllten Trockenturm getrocknet. Die verwandte Pyrogallollösung bestand aus 1 Volumen wässriger Pyrogallösung (2 Teile Wasser, 1 Teil Pyrogallol und 1 Volumen 30%iger Kalilauge. Durch Gasanalyse wurde der Sauerstoffgehalt des Stickstoffs beim Austritt aus den Waschflaschen zu 0,45% bestimmt. Um diesen restlichen Sauerstoff zu vernichten, wurde der Stickstoff noch über eine glühende Kupferspirale geleitet. Die Abgase passierten langsam den Ofen. Im Verflüchtigungsprodukt konnte Bleichlorid nachgewiesen werden, es war völlig wasserlöslich. Kochsalz reagiert also auch in Stickstoffatmosphäre nach der Gleichung

$$PbO + 2\,NaCl = PbCl_2 + Na_2O$$

mit PbO, und zwar in dampfförmigem Zustande.

Der Versuch wurde ohne Vorschaltung eines Trockenturmes wiederholt und zeitigte bei feuchtem Stickstoff dasselbe Ergebnis.

Wurden die Versuche bisher nur qualitativ durchgeführt, um lediglich die Reaktion als solche nachzuweisen, so soll nun ein quantitativer Versuch im Stickstoffstrom gemacht werden und dabei eine Bilanz für Blei, Chlor und Natrium aufgestellt werden. Da ein Nachweis des Na_2O unmöglich erschien, wenn man den Versuch in Hartporzellanschiffchen ausführte — (es war zu erwarten, daß es sich mit der Kieselsäure des Hartporzellans zu Natriumsilikat verbinden würde) —, so wurden Schiffchen aus Magnesia gewählt, die durch Zerschneiden eines Magnesiafingerrohres hergestellt waren; die Schiffchenoberfläche betrug 180 mm². Der Stickstoff wurde vom Sauerstoff gereinigt und getrocknet. Um die Abgase quantitativ zu kondensieren, wurden sie nacheinander in zwei 10-Literflaschen geleitet, wodurch eine bessere Kondensation der Chloride als in kleinen Waschflaschen erzielt werden konnte. An diese großen Flaschen schloß sich noch eine mit Wasser und Glaswolle gefüllte kleine Waschflasche als Abschluß an. Da die Materialmenge, die ein einziges Schiffchen faßte, etwas gering war, wurden hintereinander vier Schiffchen je 3 Stunden bei 800° geglüht. Jedes der verarbeiteten Gemische hatte die Zusammensetzung

2,50 g ZnO — 0,40 g PbO — 0,24 g NaCl.

Gesamtes Vorlaufen demnach 12,56 g. Das Zinkoxyd diente lediglich als Auflockerungsmittel, um eine möglichst hohe Bleiverflüchtigung und damit eine große Menge Verflüchtigungsprodukt zu erzielen.

Die Rückstände wurden vereinigt und auf Pb, Cl_2 und Na analysiert. Sie wogen zusammen 10,0740 g und enthielten 0,36% Pb, 0,71% Cl_2 und 0,46% Na. Die Bleiverflüchtigung betrug demnach 97,54% vom Vorlaufen.

Die Bestimmung des Natriums im Rückstand erfolgte nach Eindampfen und Abrauchen mit H_2SO_4 als Na_2SO_4, die der übrigen Bestandteile im normalen Analysengang.

Die hinter den Ofen geschalteten Kondensationsflaschen wurden mit Wasser ausgespült und die Lösung abfiltriert. Ein Rückstand war nicht vorhanden, das Kondensat war völlig wasserlöslich.

Auf Grund der Analysenergebnisse wurde für Blei, Chlor und Natrium folgende Bilanz aufgestellt:

a) Bleibilanz.

Vorgelaufen	1,4816 g =	100,00%
Im Rückstand . . .	0,0364 g =	2,46%
Im Kondensat . . .	1,4230 g =	96,04%
Nicht nachgewiesen .	0,0222 g =	1,50%

Im Rückstand lag das gesamte Blei als Bleioxyd vor, im Kondensat dagegen als Bleichlorid.

b) Chlorbilanz.

Vorgelaufen	0,5817 g =	100,00%
Im Rückstand . . .	0,0715 g =	12,29%
Im Kondensat . . .	0,5086 g =	87,43%
Nicht nachgewiesen .	0,0016 g =	0,28%

Von den im Kondensat vorhandenen 0,5086 g Chlor lagen vor gebunden an Blei als Bleichlorid 0,4873 g = 95,81% und gebunden als Salzsäure oder gelöst als solches 0,0213 g = 4,19%.

c) Natriumbilanz.

Vorgelaufen	0,3704 g =	100,00%
Im Rückstand . . .	0,0462 g =	12,47%
Im Kondensat . . .	—	—
Nicht nachgewiesen .	0,3242 g =	87,53%

Im Rückstand lag das Natrium nur in wasserlöslicher Form, also als nicht verdampftes Kochsalz, vielleicht auch als Zinkat vor. Sein Nachweis gelang nur zu 12,47%. Da die Kondensation der Abgase einwandfrei war, muß das fehlende Natrium sich im Ofen befinden und es besteht nur die Mög-

[18]) Engg. Mng. J. Press 119 (1925) S. 962

lichkeit, daß das bei der Reaktion Bleioxyd-Kochsalz entstehende Na_2O sich mit der Kieselsäure des Hartporzellanrohres zu Natriumsilikat verbunden hat. Es hatte sich auch tatsächlich an der Stelle, an der das Porzellanrohr aus dem Ofen tritt und durch die Außenluft eine Abkühlung erfolgt, im Innern ein deutlich sichtbarer Ring von glasigem Aussehen, wahrscheinlich aus Natriumsilikat bestehend, gebildet.

Um eine Reaktion zwischen Rohrmaterial und Na_2O unmöglich zu machen, wurde ein zweiter Versuch mit einem eisernen Rohr von 35 mm Durchmesser ausgeführt. Das Eisenrohr mußte kurz hinter dem Ofen abgeschnitten werden, da sonst die Wärmeabführung zu groß war, so daß die Temperatur von 800° nicht erreicht werden konnte. Die Versuchsbedingungen blieben dieselben, die Versuchsdauer betrug 3 Stunden. Auch hierbei wurden vier Gemische von der gleichen Zusammensetzung wie oben nacheinander verarbeitet. Am Schluß der Versuche stellte sich heraus, daß das Glasrohr, das die Gase aus dem Ofen ableitete, an der Stelle, die in den Ofen hineinragte, völlig angeätzt war und ein milchiges Aussehen zeigte. Demnach ist es zwar gelungen, das Na_2O aus dem Ofen herauszubringen, es hatte sich jedoch sofort mit dem Glasrohr zu Natriumsilikat verbunden.

Die Rückstände wurden vereinigt und wogen 10,2167 g; sie enthielten 0,74% Pb, 0,66% Cl_2 und 0,43% Na. Das angeätzte Glasrohr wurde zuerst mit Wasser und verdünnten Säuren behandelt, von diesen jedoch in keiner Weise angegriffen. Erst bei längerem Behandeln mit heißem, konzentriertem Königswasser trat teilweise Lösung ein. Die Lösung wurde zur Trockene gedampft, dreimal mit Salzsäure aufgenommen, um die SiO_2 unlöslich zu machen, die SiO_2 abfiltriert, geglüht und gewogen. Im Filtrat wurde das Na nach Abrauchen mit Schwefelsäure als Sulfat bestimmt. Eine Bilanz des Versuches ergibt:

a) Bleibilanz

Vorgelaufen	1,4816 g	= 100,00%
Im Rückstand . . .	0,0756 g	= 5,10%
Im Kondensat . . .	1,4075 g	= 95,00%
Zuviel nachgewiesen .	0,0015 g	= 0,10%

b) Chlorbilanz

Vorgelaufen	0,5817 g	= 100,00%
Im Rückstand . . .	0,0674 g	= 11,59%
Im Kondensat . . .	0,5086 g	= 87,43%
Nicht nachgewiesen .	0,0057 g	= 0,98%

Von den im Kondensat vorhandenen 0,5086 g Chlor lagen demnach an Blei gebunden vor als

Bleichlorid	0,4820 g	= 94,77%
und als HCl oder gelöst	0,0026 g	= 0,51%
Rest als NaCl	0,0240 g	= 4,72%

c) Natriumbilanz

Vorgelaufen	0,3704 g	= 100,00%
Im Rückstand . . .	0,0439 g	= 11,85%
Im Kondensat . . .	0,0140 g	= 3,78%
Als Silikat	0,2984 g	= 80,56%
Nicht nachgewiesen .	0,0141 g	= 3,81%

Das Ergebnis der Versuche kann man so zusammenfassen, daß die Reaktion Bleioxyd-Kochsalz bereits bei 800° stattfindet und zwar muß wenigstens das Kochsalz in gasförmigem Zustande vorliegen. Die Reaktion findet in Luft-, wie in Stickstoffatmosphäre statt, jedoch nur bei ständiger Erneuerung der Gasphase.

Als Kontrolle soll nun auf rechnerischem Wege nachgeprüft werden, in welchem Temperaturbereich die Reaktion stattfinden kann. Zur Errechnung wurde die Nernstsche Näherungsformel verwandt, die lautet:

$$\log Kp = -\frac{W}{4{,}571 \cdot T} + \Sigma n \cdot 1{,}75 \cdot \log T + \Sigma C$$

Hierbei bedeutet Kp die Gleichgewichtskonstante,

$$Kp = \frac{p_{PbO} \times p^2_{NaCl}}{p_{PbCl_2} \times p_{Na_2O}}$$

W die bei Zimmertemperatur gemessene Wärmetönung, Σn die Differenz zwischen Anzahl der verschwindenden und Anzahl der entstehenden Gasmolekel. Der Wert der „konventionellen" chemischen Konstante C wird mit 3,0 angenommen. Im vorliegenden Falle ist $\Sigma n = 1$ angenommen.

$$PbO + 2\,NaCl = PbCl_2 + Na_2O - 61880\ cal$$

Die Wärmetönungen [19–22]) der einzelnen Komponenten sind:

PbO [19])	= + 52 900 cal.
NaCl [20])	= + 97 690 cal.
$PbCl_2$ [21])	= + 85 700 cal.
Na_2O [22])	= + 100 700 cal.

$$\log Kp\,(800°) = -\frac{61880}{4{,}571 \cdot 1073} + 1{,}75 \cdot \log 1073 + 3{,}0$$

$$\log Kp\,(800°) = -\frac{61880}{4905} + 5{,}3 + 3{,}0 = -4{,}32 = 0{,}68 - 5$$

Kp (800°) = 0,000048 at

Analog errechnet sich Kp für die Temperaturen von 900° bis 1300°.

Kp (900°)	= 0,00068	at
Kp (1000°)	= 0,0063	at
Kp (1100°)	= 0,043	at
Kp (1200°)	= 0,224	at
Kp (1300°)	= 0,955	at

Demnach sind im Temperaturbereich von 800° bis 1000° die Partialdrucke von PbO und NaCl außerordentlich gering, d. h. wenn nicht ein stetiges Abführen der Gase und damit eine Erneuerung der Gasphase stattfindet, bilden sich nur in ganz geringem Umfange Bleichlorid und Natriumoxyd. Mit diesem Ergebnis stimmt die Beobachtung überein, daß bei 800° ohne ständiges Ableiten der Gase eine Reaktion nicht festgestellt werden konnte.

---

[19]) Günther, Z. Elektrochem. 23 (1917) S. 197.

[20]) Thomsen, Thermochem. Unters. 3 S. 232.

[21]) Koref u. Braune, Z. f. anorg. Chem. 87 (1914) S. 180.

[22]) Rengade, C. r. 146 (1908) S. 129.

Entnommen aus den physikalisch-technischen Tabellen von Landolt-Börnstein.

Tafel X

800°	a 0,50 g $PbSO_4$ 0,50 g ZnO 0,50 g NaCl	b 0,40 g $PbSO_4$ 0,60 g ZnO 0,40 g NaCl	c 0,30 g $PbSO_4$ 0,70 g ZnO 0,30 g NaCl	d 0,20 g $PbSO_4$ 0,80 g ZnO 0,20 g NaCl	e 0,10 g $PbSO_4$ 0,90 g ZnO 0,10 g NaCl	f 0,05 g $PbSO_4$ 0,95 g ZnO 0,05 g NaCl
Rückstandsgewicht in g	0,9983	1,0053	0,9928	1,0063	0,9873	0,9905
% Blei im Rückstand	0,59	0,34	0,20	0,15	0,10	0,05
Bleiverflüchtigung in % vom Vorlaufen .	98,26	98,73	99,04	98,91	98,55	98,56

Tafel XI

Einwaage 0,50 g $PbSO_4$ 0,50 g NaCl	Temperaturen							
	200°	300°	400°	500°	600°	700°	800°	900°
g Blei im Rückstand	0,3405	0,3405	0,2775	0,2088	0,1343	—	—	—
Bleiverflüchtigung in % vom Vorlaufen .	—	—	18,50	38,68	59,65	100,00	100,00	100,00

c) Versuche mit Bleisulfat.

Es ist bekannt, daß Bleisulfat und Kochsalz in wässriger Lösung unter Bildung von Bleichlorid und Natriumsulfat nach der Gleichung

$$PbSO_4 + 2\,NaCl = PbCl_2 + Na_2SO_4$$

sich umsetzen. Witter und Nehring[23]) stellen Bleichlorid aus bleisulfathaltigen Stoffen durch Behandlung mit Chloridlösung in geschlossenen Behältern 140° bis 150° her. Die Norddeutsche Chemische Fabrik[24]) behandelt Bleisulfat mit Kochsalzlauge bei 140° bis 150° unter einem Druck von 4 bis 5 at. Die Umsetzung Bleisulfat-Kochsalz findet auch in festem Zustand beider Komponenten statt; nach Gmelin-Kraut[25]) entstehen beim Erhitzen von 2 Molekülen Chlornatrium und 1 Molekül Bleisulfat dicke, weiße Nebel von Bleichlorid. Die Verflüchtigung des Bleisulfats durch Zusatz von Chloriden beschreibt Snyder[26]), der sulfidische Blei-Zinkerze auf ein Produkt von Zinkoxyd-Bleisulfat abröstet, Alkalichlorid zusetzt und oxydierend auf 750° bis 1100° erhitzt, wobei sich das Blei als Bleichlorid verflüchtigt und aufgefangen wird, während das Zink als Zinkoxyd zurückbleiben soll. Eine Trennung von Blei und Zink durch chlorierende Verflüchtigung des Bleis kann daher keinerlei Schwierigkeiten bereiten, falls das Blei als Sulfat vorliegt.

$PbSO_4$ — NaCl.

Zunächst wurde ein Gemisch von 0,50 g $PbSO_4$ und 0,50 g NaCl (260% der theoretischen Menge) eine Stunde lang bei 800° und einer Luftmenge von 300 Litern je Stunde behandelt. Während des Versuches entwichen dicke Nebel von Bleichlorid; der geschmolzene Rückstand wurde mit Schwefelsäure abgeraucht und das Blei nach Lösen in Ammoniumazetat durch Titration bestimmt. Der Rückstand war vollkommen wasserlöslich, wog 0,3318 g und enthielt 0,60% Pb, die Bleiverflüchtigung betrug demnach 98,24%.

$PbSO_4$ — ZnO — NaCl.

Es wurden nun Versuche mit Zinkoxyd als Verdünnungsmittel unter denselben Bedingungen ausgeführt, deren Ergebnisse in Tafel X zusammengestellt sind.

Die Bleiverflüchtigung betrug bei allen Versuchen 98 bis 99% vom Vorlaufen. Während beim Vorliegen des Bleis als Oxyd die chlorierende Bleiverflüchtigung mit steigendem Bleigehalt stark abnahm, ist sie beim Bleisulfat unabhängig vom Bleigehalt im Vorlaufen nahezu quantitativ. Die Rückstände waren bei niedrigem Bleisulfatgehalt im Vorlaufen porös, bei hohem dagegen gefrittet.

Da nach früheren Untersuchungen (s. S. 134) eine nennenswerte Dissoziation des Bleisulfats bei 800° nicht eintritt, so kann eine Reaktion zwischen Bleioxyd und Kochsalz höchstens in sehr untergeordnetem Maße eine Rolle spielen. Die Umsetzung verläuft daher wie zu erwarten nach der Gleichung

$$PbSO_4 + 2\,NaCl = PbCl_2 + Na_2SO_4.$$

Im Verflüchtigungsprodukt wurde nur Bleichlorid, dagegen kein Zinkchlorid festgestellt.

Um nachzuweisen, daß das Kochsalz auch in dampfförmigem Zustand auf festes Bleisulfat unter Bildung von Bleichlorid einwirkt, wurde je ein Schiffchen mit Kochsalz und Bleisulfat auf 800° erhitzt und die Kochsalzdämpfe über das Bleisulfat geleitet. In den aufgefangenen Dämpfen wurde Bleichlorid nachgewiesen.

Es war nun von Interesse, zu untersuchen, bei welcher Temperatur die Umsetzung Bleisulfat-Kochsalz ungefähr beginnt. Gemische von 0,50 g $PbSO_4$ und 0,50 g NaCl wurden bei Temperaturen von 200° bis 900° je eine Stunde lang im Luftstrom (300 Liter je Stunde) erhitzt. Bei 400° fing der Rückstand an zu fritten, bei 600° war er bereits völlig geschmolzen. Eine Entwicklung von Dämpfen begann bei etwa 370°. Wie Tafel XI zeigt, waren bereits bei 700° nach einer Stunde 100% des Bleis verflüchtigt.

Aus den Versuchen mit Bleisulfat und Kochsalz kann man den Schluß ziehen, daß sich Oxyde, Hüttenprodukte usw., die das Blei in Form von Sulfat enthalten, bereits bei Temperaturen von 600° bis 800° durch Zusatz von Kochsalz entbleien lassen und daß der Bleigehalt dabei keine Rolle spielt, während bei rein oxydierender Verflüchtigung wesentlich höhere Temperaturen nötig sind, um nach Zerlegung des Bleisulfats das entstehende Bleioxyd zu verflüchtigen. Bei der chlo-

[23]) A. P. 1 647 426.
[24]) E. P. 282 306.
[25]) Handbuch der anorg. Chem. Bd. Blei (1924) S. 302.
[26]) Engg. Mng. J. Press. 116 (1923) S. 801.

Tafel XII

Temperatur	1000°	1100°	1200°	1300°
Zinkvorlaufen in g	0,4010 = 100,00%	0,4010 = 100,00%	0,4010 = 100,00%	0,4010 = 100,00%
g Zink im Rückstand	0,3770 = 94,02%	0,3520 = 87,78%	0,3320 = 82,79%	0,2400 = 59,85%
davon H_2O — löslich	0,0170 = 4,51%	0,0160 = 4,54%	0,0140 = 4,22%	0,0070 = 2,92%
g Zink verflüchtigt	0,0240 = 5,98%	0,0490 = 12,22%	0,0690 = 17,21%	0,1610 = 40,15%

rierenden Arbeit kann man die gesamte Ofenlänge für die Entbleiung ausnutzen und vermeidet dabei einen Leerlauf; bei oxydierendem Arbeiten dagegen kommt für die Entbleiung nur der vordere Ofenteil in Frage, bei dem die Temperaturen höher sind als 850°, dem Zersetzungsbeginn des Bleisulfats.

d) Bleisilikat-Kochsalz.

Liegt das Blei, z. B. in Bleischlacken, als Silikat vor, so kommt eine Verflüchtigung des Bleis ohne Zusatz eines chemisch wirkenden Mittels, wie bereits oben festgestellt wurde, nicht in Betracht. Durch Zusatz von Kochsalz dagegen müßte es möglich sein, das Bleisilikat zu zerlegen, etwa nach der Gleichung

$$PbSiO_3 + 2\,NaCl = PbCl_2 + Na_2SiO_3$$

Für die Versuche wurde eine Bleischachtofenschlacke gewählt, deren Bleiinhalt als Silikat vorlag, von folgender Zusammensetzung:

35,46% SiO_2
8,63% Pb
10,68% Zn
17,45% Fe

Die Schlacke wurde sehr fein gemahlen und über ein Sieb von 4000 Maschen/cm² abgesiebt. Ein Gemisch von 1,00 g Schlacke und 0,10 g Kochsalz (rund 200% der theoretischen Menge) wurde unter den üblichen Bedingungen auf 800° erhitzt. Der Rückstand wog 0,9750 g und enthielt noch 0,45% Pb, die Bleiverflüchtigung betrug also 94,9% vom Vorlaufen. Der Rückstand war völlig porös und noch nicht gesintert oder geschmolzen. Es kann demnach durch chlorierendes Arbeiten ebenso wie beim Bleisulfat bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (800°) die Entbleiung der Schlacke durchgeführt werden. Im Wege steht diesem Verfahren allerdings die erforderliche, kostspielige Vermahlung der Schlacke.

e) Zinkoxyd und Kochsalz.

Wie bereits (s. S. 137) festgestellt wurde, läßt sich die Trennung von Blei und Zink durch chlorierende Verflüchtigung des Bleis durchführen, ohne daß bei einer Temperatur von 800° eine Zinkverflüchtigung eintritt. Es besteht aber durchaus die Möglichkeit, daß bei höheren Temperaturen Bildung von Zinkchlorid und damit Zinkverflüchtigung erfolgt. Zunächst wurden Versuche im Temperaturbereich von 200° bis 900° in Hartporzellanschiffchen mit der bisherigen Apparatur ausgeführt. Gemische von 0,50 g ZnO und 0,72 g NaCl, der theoretisch notwendigen Menge, wurden eine halbe Stunde im langsamen Luftstrom erhitzt und die Rückstände auf Gesamtzink und wasserlösliches Zink untersucht. Sie waren sämtlich porös, eine Zinkverflüchtigung wurde ebenso wenig wie eine Zinkchloridbildung im Rückstand beobachtet. Das Verflüchtigungsprodukt bestand, soweit ein solches auftrat, nur aus Kochsalz.

Für die Versuche im Temperaturbereich von 1000° bis 1300° wurde ein Platinofen gewählt, die Schiffchen bestanden aus Pythagorasmasse. Da die Möglichkeit bestand, daß Zinkoxyd auch ohne einen Zusatz bei diesen Temperaturen flüchtig ist und da die Versuche in diesem Falle zu falschen Schlüssen führen würden, erfolgten zuerst Versuche mit reinem Zinkoxyd. 0,50 g Zinkoxyd wurden eine halbe Stunde im langsam Luftstrom bei Temperaturen von 1100° bis 1300° erhitzt und selbst bei letzterer Temperatur kein Gewichtsverlust festgestellt. Diese Feststellung stimmt mit den Untersuchungen von Feiser[27]) überein, nach denen Zinkoxyd erst oberhalb 1300° zu verdampfen beginnt.

Die Versuche wurden nun mit Gemischen von 0,50 g ZnO und 0,72 g NaCl wiederholt. Im Verflüchtigungsprodukt wurde in allen Fällen Zinkchlorid nachgewiesen; die Rückstände hatten im heißen Zustand die gelbe Farbe von Zinkoxyd, im kalten ein grünlich-weißes Aussehen.

Zur Analyse wurden die Schiffchen samt Rückstand, der sich nicht vom Schiffchen trennen ließ, in Wasser gelaugt. Dabei löste sich der Rückstand völlig vom Schiffchen ab. Das Filtrat wurde auf wasserlösliches Zink ($ZnCl_2$) untersucht, im Rückstand nach Behandeln mit Säure ebenfalls Zink (ZnO) bestimmt. Die Ergebnisse, die in Tafel XII zusammengestellt sind, zeigen, daß von 1000° an steigend Zink verflüchtigt wird. In allen Rückständen wurden trotz der den Siedepunkt (730°) weit übersteigenden Temperatur noch geringe Mengen Zinkchlorid gefunden.

Im Wälzofen wird man mit Zinkverlusten aus der Reaktion Zinkoxyd-Kochsalz nur in geringem Umfange zu rechnen haben. Der größte Teil des Kochsalzes ist bereits verdampft bzw. hat sich direkt mit Bleisulfat umgesetzt, wenn das Gut in den Ofenteil gelangt, in dem Temperaturen von 1000° und mehr herrschen. In dieser Ofenzone wird das Material lediglich geklinkert und entchlort und die Kochsalzmenge, die hier noch vorhanden ist, ist viel zu gering, als daß durch sie noch größere Zinkverluste hervorgerufen werden könnten.

f) Zinksulfat und Kochsalz.

Eine Quelle für erheblichere Zinkverluste bei chlorierendem Arbeiten liegt im Vorhandensein von Zinksulfat, das in fast allen Wälzoxyden usw., wenn auch nur in geringen Mengen, vorhanden ist.

[27]) Met. u. Erz 26 (1929) S. 269.

Zinksulfat setzt sich mit Kochsalz direkt nach der Gleichung

$$ZnSO_4 + 2\,NaCl = ZnCl_2 + Na_2SO_4$$

um, unter Bildung von Zinkchlorid.

Liegt das Blei im Wälzoxyd usw. als Sulfat vor und sind größere Mengen von Zinksulfat vorhanden, so werden sich bei 800° beide mit Kochsalz unter Bildung von Bleichlorid und Zinkchlorid umsetzen. Anders liegt der Fall, wenn Bleioxyd und Zinksulfat nebeneinander vorliegen. Das Bleioxyd kann von vornherein als solches vorhanden sein oder aber, falls nicht vorher chloriert, bei höherer Temperatur durch Dissoziation von Bleisulfat entstehen. Zinksulfat und Kochsalz reagieren miteinander und das entstehende Zinkchlorid kann sich nach der Gleichung

$$PbO + ZnCl_2 = PbCl_2 + ZnO$$

wiederum mit Bleioxyd zu Zinkoxyd und Bleichlorid umsetzen d. h. das Zinkchlorid würde als Chlorüberträger wirken. Eine Zinkverflüchtigung würde in diesem Falle so lange nicht eintreten, als das Zinkchlorid sich noch mit vorhandenem Bleioxyd umsetzen kann. Das gebildete $PbCl_2$ kann außerdem mit $ZnSO_4$ nach der Gleichung

$$PbCl_2 + ZnSO_4 = PbSO_4 + ZnCl_2$$

reagieren.

Um den Nachweis zu erbringen, daß die Umsetzung zwischen Bleioxyd und Zinkchlorid unter Bildung von Bleichlorid und Zinkoxyd stattfindet, wurde ein Gemisch von 1 g PbO und 0,65 g entwässertem Zinkchlorid (theoretisches Gewichtsverhältnis) eine Stunde lang bei 800° im Luftstrom erhitzt. Es trat eine heftige Entwicklung von Dämpfen ein; im Verflüchtigungsprodukt wurde nur Bleichlorid, dagegen kein Zinkchlorid gefunden. Der grünlich aussehende Rückstand wurde in Wasser behandelt, jedoch kein wasserlösliches Zink ($ZnCl_2$) festgestellt. Darauf wurde der Rückstand mit Musprattscher Lösung behandelt und löste sich darin völlig auf. Demnach findet die Reaktion bei 800° statt, und zwar quantitativ.

Es wurden nun Gemenge von Zinksulfat und Bleioxyd mit der theoretisch nötigen Kochsalzmenge, um sowohl Zink wie Blei an Chlor zu binden, hergestellt und ebenfalls bei 800° im Luftstrom behandelt. Im Verflüchtigungsprodukt wurden Zinkchlorid und Bleichlorid festgestellt; im Rückstand war kein wasserlösliches Zink, sondern nur Zinkoxyd vorhanden.

Wie man aus Tafel XIII entnehmen kann, ist das Blei in allen Fällen zu 99% und mehr verflüchtigt, während die Zinkverflüchtigung mit sinkendem Bleigehalt und steigendem Zinkgehalt der Gemische zunimmt. Mit anderen Worten, so lange das Bleioxyd sich mit dem aus der Umsetzung Zinksulfat-Kochsalz entstehenden Zinkchlorid umsetzen kann, tritt keine Zinkverflüchtigung ein. Ist jedoch mehr Zinkchlorid gebildet, als sich mit dem Bleioxyd umsetzen kann, so verflüchtigt sich neben Bleichlorid auch Zinkchlorid. Die Umsetzung zwischen Zinksulfat und Kochsalz findet, wie durch einen Versuch ermittelt wurde, bereits bei etwa 450° statt.

Aus den Versuchen kann man den Schluß ziehen, daß, wenn Bleisulfat und Zinksulfat vorhanden sind, bei Zusatz von Kochsalz mit Zinkverflüchtigung zu rechnen ist. Liegt das Blei als Oxyd vor, so setzt sich das Zinkchlorid mit diesem um und begünstigt die Bleiverflüchtigung, indem es als Chlorüberträger wirkt. Sind große Mengen Zinksulfat im Verhältnis zum Bleioxyd vorhanden, so wird sich zwar ein Teil des Zinkchlorids mit dem Bleioxyd umsetzen, der Überschuß dagegen zu Zinkverlusten führen.

g) Der Einfluß von elementarem Kohlenstoff auf die chlorierende Bleiverflüchtigung.

Wälzoxyde enthalten in vielen Fällen einige Prozent Kohlenstoff; es ist daher von Interesse, den Einfluß von geringen Kohlenstoffmengen auf die chlorierende Verflüchtigung des Bleis zu studieren. Die Versuche wurden mit Gemischen von Bleioxyd bzw. Bleisulfat mit Zinkoxyd in wechselnden Mengen ausgeführt, um Vergleichswerte mit den ohne Kohlezusatz gemachten Versuchen zu erhalten. Jedem Gemisch wurden 0,05 g (etwa 3,0 bis 5,0% der Beschickung) feine Buchenholzkohle zugesetzt und die Rückstände auf Blei und Zink analysiert. Die Versuche wurden zuerst mit Bleioxyd, dann mit Bleisulfat ausgeführt.

PbO — ZnO — NaCl — C.

Die Rückstände von den Versuchen mit Bleioxyd waren weniger porös als die ohne Kohlezusatz. Aus dieser geringeren Porosität, die ihrerseits auf Reduktion eines Teiles des Bleioxyds zu Blei zurückzuführen ist, sowie aus der Reduktion von PbO vor dessen Chlorierung läßt sich die geringere Bleiverflüchtigung erklären und zwar ist der Unterschied, wie aus Tafel XIV zu ersehen, um so bedeutender, je höher der Bleigehalt der Gemische ist. Dies ist erklärlich, da bei den Ge-

Tafel XIII

800°	a 0,50 g $ZnSO_4$ 0,50 g PbO 0,68 g NaCl		b 0,60 g $ZnSO_4$ 0,40 g PbO 0,69 g NaCl		c 0,70 g $ZnSO_4$ 0,30 g PbO 0,71 g NaCl		d 0,80 g $ZnSO_4$ 0,20 g PbO 0,72 g NaCl		e 0,90 g $ZnSO_4$ 0,10 g PbO 0,74 g NaCl		f 0,95 g $ZnSO_4$ 0,05 g PbO 0,75 g NaCl	
	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%
Vorlaufen Zn	0,1976	= 100,00	0,2371	= 100,00	0,2766	= 100,00	0,3162	= 100,00	0,3557	= 100,00	0,3754	= 100,00
Rückstand Zn	0,1627	= 82,34	0,1475	= 62,23	0,1291	= 46,67	0,1095	= 34,63	0,0791	= 22,23	0,0778	= 20,72
Verflüchtigt Zn . . .	0,0349	= 17,66	0,0896	= 37,77	0,1475	= 53,33	0,2067	= 65,37	0,2766	= 77,77	0,2976	= 79,28
Vorlaufen Pb	0,4630	= 100,00	0,3704	= 100,00	0,2778	= 100,00	0,1852	= 100,00	0,0926	= 100,00	0,0463	= 100,00
Rückstand Pb	0,0010	= 0,21	0,0010	= 0,27	0,0010	= 0,36	0,0010	= 0,54	0,0005	= 0,54	0,0005	= 1,08
Verflüchtigt Pb . . .	0,4620	= 99,79	0,3694	= 99,73	0,2768	= 99,64	0,1842	= 99,46	0,0921	= 99,46	0,0458	= 98,92

mischen mit hohem Bleioxydgehalt die Kohle inniger mit dem Bleioxyd in Berührung kommt und mehr Bleioxyd reduziert und damit der chlorierenden Verflüchtigung entzogen werden kann als bei den Gemischen mit niedrigem Bleioxydgehalt.

Das Zink wurde zu über 99% im Rückstand wiedergefunden, eine Zinkverflüchtigung tritt demnach, wie zu erwarten, bei 800° noch nicht ein.

$PbSO_4$ — ZnO — NaCl — C.

Die Versuche wurden mit Bleisulfat wiederholt und auch hier zum Vergleich die ohne Kohlezusatz gemachten Versuche herangezogen. Die Rückstände wurden auf Blei und Zink analysiert, die Werte sind in Tafel XV zusammengestellt.

Im Gegensatz zu den Versuchen mit Bleioxyd tritt hier keine Verminderung der Bleiverflüchtigung ein.

Wie die Versuche gezeigt haben, wirkt ein geringer Kohlenstoffgehalt, wie er im Wälzoxyd vorkommt, nur dann schädlich, wenn das Blei als Oxyd vorliegt und dann auch besonders stark, wenn der Bleioxydgehalt hoch ist. Eine Reduktion von Bleisulfat zu Bleisulfid findet offenbar nur in geringem Maße statt.

h) Einfluß von reduzierender Atmosphäre auf die chlorierende Bleiverflüchtigung.

Es folgen Untersuchungen über den Einfluß von reduzierender Atmosphäre auf die chlorierende Verflüchtigung des Bleis. Ein Gemisch von

0,60 g ZnO — 0,40 g PbO — 0,40 g NaCl

wurde eine Stunde lang bei 800° in Kohlenoxydatmosphäre behandelt und die Abgase langsam aus dem Ofen herausgedrückt. Bei einer Untersuchung des Rückstandes stellte sich heraus, daß das Blei völlig reduziert war und im Zinkoxyd in Form von kleinen Metallkügelchen vorlag. Da im Verflüchtigungsprodukt kein Blei nachgewiesen werden konnte, muß angenommen werden, daß das Bleioxyd vor der Chlorierung bereits völlig reduziert worden ist und die Verflüchtigung damit völlig unterbunden wurde.

Ein anderes Bild ergab ein analoger Versuch mit Bleisulfat in Kohlenoxydatmosphäre, der mit einem Gemisch von

0,60 g ZnO — 0,40 g $PbSO_4$ — 0,40 g NaCl

ausgeführt wurde. Im Verflüchtigungsprodukt konnte Bleichlorid nachgewiesen werden. Dies ist auf die — gegenüber PbO — höhere Reduktionstemperatur des $PbSO_4$ zurückzuführen, derzufolge ein Teil davon sich mit NaCl umzusetzen vermag, bevor die Reduktion des Bleisulfats zu Bleisulfid stattfindet. Das dabei entstehende Bleisulfid setzt sich wiederum nach dem Röstreaktionsverfahren

$$PbSO_4 + PbS = 2\,Pb + 2\,SO_2$$

mit Bleisulfat um unter Bildung von metallischem Blei.

Praktisch wird in einem Wälzofen niemals eine rein reduzierende Atmosphäre herrschen, vielmehr werden reduzierende und oxydierende Einflüsse

Tafel XIV

800°	a 0,50 g ZnO 0,50 g PbO 0,50 g NaCl 0,05 g C	b 0,60 g ZnO 0,40 g PbO 0,40 g NaCl 0,05 g C	c 0,70 g ZnO 0,30 g PbO 0,30 g NaCl 0,05 g C	d 0,80 g ZnO 0,20 g PbO 0,20 g NaCl 0,05 g C	e 0,90 g ZnO 0,10 g PbO 0,10 g NaCl 0,05 g C	f 0,95 g ZnO 0,05 g PbO 0,05 g NaCl 0,05 g C
Rückstandsgewicht in g	1,2680	1,2622	1,1766	1,0004	0,9884	0,9715
% Zn im Rückstand	31,46	38,02	47,54	63,98	72,91	78,36
Es blieben % Zn vom Vorlaufen im Rückstand	99,31	99,76	99,46	99,58	99,67	99,87
% Pb im Rückstand	35,60	27,00	20,20	12,00	3,80	0,20
Bleiverflüchtigung in % vom Vorlaufen bei Kohlezusatz	2,50	7,99	14,44	35,18	59,44	95,63
Bleiverflüchtigung in % vom Vorlaufen ohne Kohlezusatz	10,11	15,41	21,03	56,83	89,73	92,85

Tafel XV

800°	a 0,50 g ZnO 0,50 g $PbSO_4$ 0,50 g NaCl 0,05 g C	b 0,60 g ZnO 0,40 g $PbSO_4$ 0,40 g NaCl 0,05 g C	c 0,70 g ZnO 0,30 g $PbSO_4$ 0,30 g NaCl 0,05 g C	d 0,80 g ZnO 0,20 g $PbSO_4$ 0,20 g NaCl 0,05 g C	e 0,90 g ZnO 0,10 g $PbSO_4$ 0,10 g NaCl 0,05 g C	f 0,95 g ZnO 0,05 g $PbSO_4$ 0,05 g NaCl 0,05 g C
Rückstandsgewicht in g	0,9841	1,0188	0,9914	0,9619	0,9737	0,9732
% Pb im Rückstand	0,25	0,20	0,12	—	—	—
Es blieben im Rückstand % Zn vom Vorlaufen	99,65	99,87	99,14	99,90	99,75	99,92
% Zn im Rückstand	40,68	47,25	56,54	66,75	74,13	78,36
Bleiverflüchtigung in % vom Vorlaufen bei Kohlezusatz	99,30	99,25	99,42	100,00	100,00	100,00
Bleiverflüchtigung in % vom Vorlaufen ohne Kohlezusatz	98,26	98,73	98,04	98,91	98,55	98,56

Tafel XVI

800°	a 0,50 g ZnO 0,50 g PbS 0,50 g NaCl	b 0,60 g ZnO 0,40 g PbS 0,40 g NaCl	c 0,70 g ZnO 0,30 g PbS 0,30 g NaCl	d 0,80 g ZnO 0,20 g PbS 0,20 g NaCl	e 0,90 g ZnO 0,10 g PbS 0,10 g NaCl	f 0,95 g ZnO 0,05 g PbS 0,05 g NaCl
Rückstandsgewicht in g	1,0214	1,0066	0,9990	0,9820	0,9566	0,9716
% Pb im Rückstand	1,00	0,90	0,80	0,70	0,50	0,30
Bleiverflüchtigung in % vom Vorlaufen .	97,62	97,36	96,90	96,00	94,53	93,21

nebeneinander vorliegen. In diesem Falle wird man, ganz gleich ob das Blei im Vorlaufen als Oxyd oder Sulfat vorhanden ist, damit rechnen müssen, daß man bei Kochsalzzusatz als Verflüchtigungsprodukt ein Gemisch von Bleichlorid und Bleioxyd erhält. Weiterhin werden die reduzierenden Einflüsse, die hauptsächlich in der die höchsten Temperaturen aufweisenden Feuerungszone herrschen, einen Teil des Zinkoxyds reduzieren und damit Zinkverflüchtigung verursachen, sobald die Temperatur über 900° steigt.

Damit wären die Versuche, soweit sie die Trennung von Blei und Zink aus oxydischen Erzen, Hüttenprodukten usw. betreffen, abgeschlossen. Es soll nur noch kurz das Verhalten der Sulfide von Blei und Zink bei der chlorierenden Verflüchtigung untersucht werden, da solche fast stets vorhanden sind.

i) Versuche mit den Sulfiden von Blei und Zink.

PbS — ZnO — NaCl.

Gemische von Zinkoxyd, Bleisulfid und Kochsalz wurden bei 800° eine Stunde lang im Luftstrom erhitzt. Die Bleiverflüchtigung lag, wie Tafel XVI zeigt, durchweg über 90%.

Im Verflüchtigungsprodukt war neben Bleichlorid auch Bleioxyd vorhanden. Die Rückstände waren äußerst porös; die Porosität ist durch die SO_2-Entwicklung und die damit verbundene Auflockerung zu erklären. Das Bleisulfid röstet ab; soweit Bleioxyd entsteht, verdampft dieses und reagiert in Dampfform mit dem Kochsalz, während gebildetes Bleisulfat sich direkt mit dem Kochsalz unter Bildung von Bleichlorid umsetzt. Daneben verläuft noch die Reaktion zwischen Bleisulfat und Bleisulfid nach dem Röstreaktionsverfahren, die zur Bleibildung führt, wohl auch die Reaktion $PbS + ZnO = ZnS + PbO$

ZnS — ZnO — NaCl.

Mit Zinksulfid wurde nur ein einziger Versuch gemacht und zwar mit einem Gemisch von 0,75 g ZnO — 0,25 g ZnS — 0,30 g NaCl. Die Temperatur betrug 800°, die Luftmenge 300 Liter/h. Der Rückstand wog 1,1552 g und enthielt 12,80% Zn; die Zinkverflüchtigung betrug demnach 11,56% vom Vorlaufen. Das Zinksulfid röstet ab, das entstehende Zinkoxyd kann nach den bisherigen Feststellungen bei 800° noch nicht mit dem Kochsalz in Reaktion treten. Die Verflüchtigung des Zinks kann daher nur durch eine Umsetzung zwischen gebildetem Zinksulfat und Kochsalz erklärt werden. Die Zinkverflüchtigung wird also davon abhängig sein, wieviel Zinksulfat beim Abrösten gebildet wird.

Demnach stören die Sulfide von Blei und Zink bei der chlorierenden Arbeit nur insofern, als bei Vorhandensein von Zinksulfid infolge von Zinksulfatbildung beim Abrösten mit Zinkverlusten aus der Reaktion Zinksulfat-Kochsalz gerechnet werden muß, während man bei Vorhandensein von Bleisulfid ein Gemisch von Bleichlorid und Bleioxyd als Verflüchtigungsprodukt erhält, eine Beeinträchtigung jedoch nicht eintritt.

C. Zusammenfassung

Zusammenfassend kann man über die Versuche zur Trennung von Blei und Zink in oxydischen Erzen, Hüttenprodukte usw. feststellen:

1. Liegt das Blei in Form von Oxyd vor, so läßt sich beim Erhitzen in neutraler oder oxydierender Atmosphäre die Trennung von Blei und Zink durchführen. Die Bleioxydverdampfung beginnt bereits bei 600° und nimmt mit steigender Temperatur erheblich zu. Von außerordentlichem Einfluß ist der Verteilungsgrad des Bleioxyds und zwar ist die Bleioxydverdampfung um so größer, je größer die Menge des Verdünnungsmittels im Verhältnis zur Bleioxydmenge ist. ZnO, CaO, MgO und Al_2O_3 dienen lediglich als Auflockerungsmittel und reagieren bis zu einer Temperatur von 800° nicht mit dem Bleioxyd, während SiO_2 infolge von Bleisilikatbildung die Verflüchtigung hindert. Durch Zusatz eines Chlorierungsmittels, wie z. B. Natriumchlorid, wird bei gleicher Temperatur die Verdampfung des Bleioxyds bedeutend erhöht, während Verdampfung von ZnO noch nicht erfolgt. Natriumchlorid reagiert mit dem Bleioxyd in dampfförmigem Zustand nach der Gleichung

$$PbO + 2\,NaCl = PbCl_2 + Na_2O$$

Die Reaktion findet sowohl im Luftstrom wie in Stickstoffatmosphäre statt. Natriumchlorid und Verdünnungsmittel reagieren bis zu 800° nicht miteinander, als Verflüchtigungsprodukt erhält man Bleichlorid. Kieselsäure wirkt in Gegenwart von Natriumchlorid nach der Gleichung

$$2\,NaCl + SiO_2 + PbO = PbCl_2 + Na_2SiO_3$$

und fördert so die Bleiverflüchtigung.

2. Liegt das Blei als Sulfat vor, so ist anzunehmen, daß eine Verflüchtigung lediglich durch Erhitzen erst bei einer Temperatur oberhalb 850° möglich ist, da das Bleisulfat erst bei dieser Temperatur anfängt zu dissoziieren. Durch Zusatz von Natriumchlorid erzielt man eine vollständige, direkte Umsetzung nach der Gleichung

$$PbSO_4 + 2\,NaCl = PbCl_2 + NaSO_4.$$

Die Reaktion beginnt schon bei niedriger Temperatur, etwa bei 450°. Die Menge des Verdün-

nungsmittels hat keinerlei Einfluß auf den Verflüchtigungsgrad.

3. Liegt das Blei z. B. in Schlacken als Silikat vor, so ist bei normalen Ofentemperaturen eine Verflüchtigung des Bleis lediglich durch Erhitzen nicht möglich. Bei Zusatz von Natriumchlorid kann man dagegen schon bei 800° eine Entbleiung erzielen, da Bleisilikat bei dieser Temperatur durch Kochsalz zersetzt wird.

4. Zinkoxyd verhält sich bei Temperaturen unterhalb 1000° Natriumchlorid gegenüber passiv, Zink wird erst von 1000° an verflüchtigt, während Zinkoxyd als solches erst oberhalb 1300° flüchtig ist.

5. Zinksulfat setzt sich mit Natriumchlorid direkt nach der Gleichung

$$ZnSO_4 + 2\,NaCl = ZnCl_2 + Na_2SO_4$$

unter Bildung von Zinkchlorid um, das stark flüchtig ist. Bei Vorhandensein von Bleioxyd setzt sich das gebildete Zinkchlorid mit diesem nach der Gleichung

$$PbO + ZnCl_2 = PbCl_2 + ZnO$$

um und wirkt damit als Chlorüberträger.

6. Geringe Mengen Kohlenstoff beeinträchtigen die chlorierende Verflüchtigung nur dann, wenn das Blei als Oxyd vorliegt, indem sie das Bleioxyd zu Blei reduzieren und damit die Porosität sowie die Verdampfbarkeit herabsetzen. Bei Vorliegen des Bleis als Sulfat wird die Bleiverflüchtigung durch geringe Mengen Kohlenstoff nicht beeinträchtigt.

7. Stärker reduzierende Einflüsse wirken bei 800° auf die chlorierende Verflüchtigung von Bleisulfat störend ein, da nur ein Teil des Bleis verdampft, die Verflüchtigung von Bleioxyd wird vollständig verhindert. Als Verflüchtigungsprodukt erhält man ein Gemisch von Bleichlorid und Bleioxyd.

8. Sulfide von Blei und Zink stören die chlorierende Verflüchtigung nicht in oxydierender oder neutraler Atmosphäre. Beim Abrösten des Zinksulfids gebildetes Zinksulfat führt zur Bildung und Verflüchtigung von Zinkchlorid, welches sich jedoch bei Anwesenheit von Bleioxyd mit diesem unter Bildung von Bleichlorid und Zinkoxyd umsetzt.

Lebenslauf

Ich, Gustav Paul Franz Hermann Johannes Grüßner, wurde am 10. März 1902 zu Magdeburg als Sohn des Oberingenieurs Franz Grüßner und seiner Gemahlin Hermine Grüßner geb. Greve geboren. Ich bin evangelischer Konfession. Von Ostern 1908 an besuchte ich die Vorschule und von Ostern 1911 ab das Pädagogium zum Kloster U. L. Frauen in Magdeburg. Ostern 1920 legte ich die Reifeprüfung ab. Im November 1920 bezog ich die Bergakademie zu Clausthal, um das Fach eines Metallhütteningenieurs zu studieren. Hier erwarb ich im Mai 1925 den Grad eines Diplomingenieurs. Vom 1. März 1926 bis 1. April 1928 war ich bei der Hütteninspektion II. der Mansfeld A.-G. zu Hettstedt als technischer und wissenschaftlicher Hilfsarbeiter tätig. Vom 15. April 1928 bis 1. Juli 1929 war ich Betriebsassistent bei der Société Hellénique Métallurgique et Minière auf der Insel Thasos, Griechenland. Die zu der vorliegenden Arbeit gehörigen Versuche führte ich in der Zeit vom Januar bis September 1930 im Metallhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule zu Breslau aus. Die mündliche Doktor-Ingenieur-Prüfung fand am 5. Februar 1931 statt.

Triasdruck GmbH, Berlin S 14.